

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

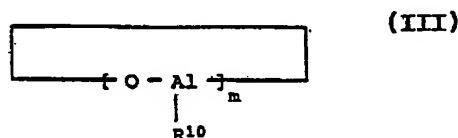
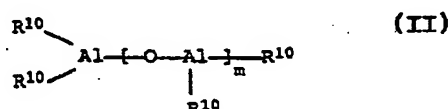
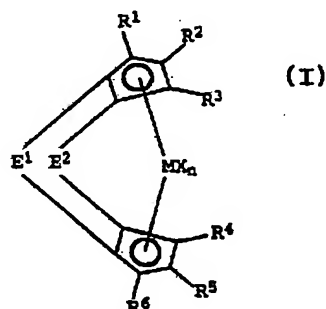


INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 4/602, 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/20113 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. Oktober 1993 (14.10.93)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/00694 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. März 1993 (23.03.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 11 086.6 3. April 1992 (03.04.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch- Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : EVERTZ, Kaspar [DE/ DE]; Gleiwitzer Strasse 4, D-6707 Schifferstadt (DE). SCHLUND, Rueger [DE/DE]; B5, 12, D-6800 Mann- heim 1 (DE). SCHWEIER, Guenther [DE/DE]; Fried- rich-Pietzch-Strasse 14, D-6701 Friedelsheim (DE). BRINTZINGER, Hans [DE/CH]; Unterdorfstrasse 17, CH-8274 Taegerwilen (CH). ROELL, Werner [DE/DE]; Alpensteinweg 2, D-7750 Konstanz (DE). JUTZI, Peter [DE/DE]; Geschwister-Scholl-Strasse 18, D-4800 Biele- feld 1 (DE). MIELING, Ingrid [DE/DE]; Hellerstiege 25, D-4434 Ochtrup (DE). MENGELE, Winfried [DE/ DE]; Raitebergweg 5, D-7750 Konstanz (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELL- SCHAFT; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: JP, KZ, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	

(54) Title: CATALYST SYSTEMS FOR POLYMERISING C<sub>2</sub> TO C<sub>10</sub> ALK-1-ENES

(54) Bezeichnung: KATALYSATORSYSTEME ZUR POLYMERISATION VON C<sub>2</sub>- BIS C<sub>10</sub>-ALK-1-ENEN



(57) Abstract

Catalyst systems for polymerising C<sub>2</sub> to C<sub>10</sub> alk-1-enes containing as active components: a) a metallic complex of general formula (I) in which M is a metal of the III, IV or V sub-group of the periodic system or a metal from the lanthanide group; X is fluorine, chlorine, bromine, iodine, hydrogen, C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub> to C<sub>15</sub> aryl or -OR<sup>7</sup>, where R<sup>7</sup> is C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub> to C<sub>15</sub> aryl, alkylaryl, arylalkyl, fluoralkyl or fluoraryl with 1 to 10 C atoms in the alkyl radical and 6 to 20 C atoms in the aryl radical; n is the valency of M minus 2; R<sup>1</sup> to R<sup>6</sup> are hydrogen, C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl, 5 to 7 membered cycloalkyl which in turn may have a C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl as a substituent, C<sub>6</sub> to C<sub>15</sub> aryl or arylalkyl in which two adjacent radicals may together stand for cyclic groups having 4 to 15 C atoms, or Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> where R<sup>8</sup> is C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>6</sub> to C<sub>15</sub> aryl or C<sub>3</sub> to C<sub>10</sub> cycloalkyl; E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> are, independently, Si(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub> or C(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub> where R<sup>9</sup> is C<sub>1</sub> to C<sub>10</sub> alkyl, C<sub>3</sub> to C<sub>10</sub> cycloalkyl or C<sub>6</sub> to C<sub>15</sub> aryl; and b) is an open-chained or cyclic alumoxane compound of general formula (II) or (III) in which R<sup>10</sup> is a C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl group and m is an integer from 5 to 30.

BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, enthaltend als aktive Bestandteile a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I), in der die Substituenten und Indices folgende Bedeutung haben: M ein Metall der III., IV. oder V. Nebengruppe des Periodensystems oder ein Metall aus der Gruppe der Lanthaniden, X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>7</sup>, wobei R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet, n die Wertigkeit von M abzüglich der Zahl zwei, R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R<sup>8</sup>)<sub>3</sub> mit R<sup>8</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, E<sup>1</sup>, E<sup>2</sup> unabhängig voneinander Si(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>, Ge(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>, Sn(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub> oder C(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>-C(R<sup>9</sup>)<sub>2</sub>, mit R<sup>9</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl sowie b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel (II) oder (III), wobei R<sup>10</sup> eine C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

#### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfhögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakische Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Sowjet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechische Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

BEST AVAILABLE COPY

Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen

## 5 Beschreibung

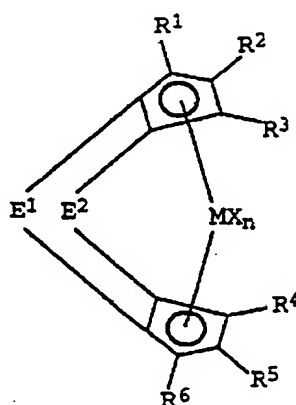
Die vorliegende Erfindung betrifft Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, enthaltend als aktive Bestandteile

10

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I

15

20



25

in der die Substituenten und Indices folgende Bedeutung haben:

30

M ein Metall der III., IV. oder V. Nebengruppe des Periodensystems oder ein Metall aus der Gruppe der Lanthaniden

35

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>7</sup>,

40

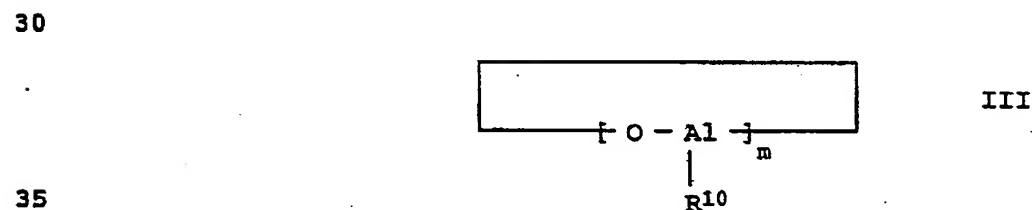
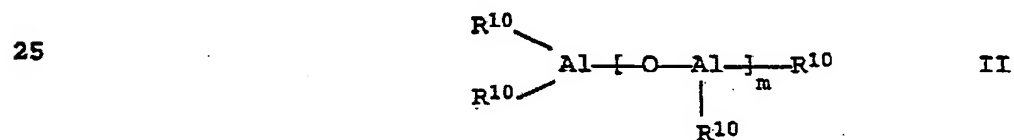
wobei R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkyl-aryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

n die Wertigkeit von M abzüglich der Zahl zwei

- $R^1$  bis  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei  
 5 gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^8)_3$  mit  
 10  $R^8$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,  
 $E^1, E^2$  unabhängig voneinander  $Si(R^9)_2$ ,  $Ge(R^9)_2$ ,  $Sn(R^9)_2$  oder  $C(R^9)_2-C(R^9)_2$ , mit  
 15  $R^9$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl

sowie

- 20 b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



wobei  $R^{10}$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

40

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I, die Verwendung der Katalysatorsysteme zur Herstellung von Poly-

alk-1-enen, Verfahren zur Herstellung von Polyalk-1-enen mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme sowie die hierbei erhältlichen Polyalk-1-ene.

- 5 Einfach Dimethylsilyl-verbrückte Metallocendichloride wurden in der Patentliteratur schon breit erwähnt und stellen in Verbindung mit Alumoxanen molekular definierte Olefinpolymerisationskatalysatoren dar. Durch die Verbrückung der Cyclopentadienylliganden sind die Ligandgerüste stereorigide  
10 und bedingen hohe Stereospezifitäten bei der  $\alpha$ -Olefinpolymerisation, wie beispielsweise aus der EP-A 302 424 bekannt.

- Gerade aber bei den technisch interessanten höheren Temperaturen kann das Ligandgerüst an Stereorigidität verlieren, so daß die Stereospezifität sinkt.  
15

- Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Katalysatorsysteme zur Verfügung zu stellen, die eine hohe Stereorigidität besitzen, und die in Verbindung mit  
20 Alumoxanen die für Metallocenkatalysatoren typischen hohen Produktivitäten aufweisen.

- Demgemäß wurden die eingangs definierten Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyalk-1-enen gefunden. Außerdem wurden  
25 Verfahren zur Herstellung von Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I gefunden, die Verwendung der Katalysatorsysteme zur Herstellung von Polyalk-1-enen, Verfahren zur Herstellung von Polyalk-1-enen mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme sowie die hierbei erhältlichen Polyalk-1-ene.

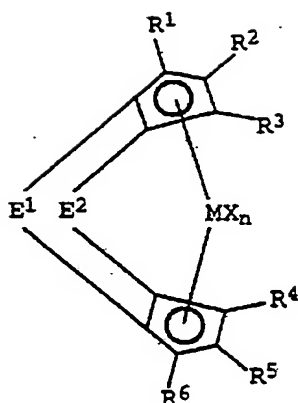
- 30 Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile u.a. eine oder mehrere Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I

35

40

5

10



I

M steht für ein Metall der III., IV. oder V. Nebengruppe des Periodensystems oder ein Metall aus der Gruppe der Lanthaniden, bevorzugt für ein Metall der IV. oder V. Nebengruppe, insbesondere für Titan, Zirkonium oder Hafnium. X bedeutet ein Halogenatom, bevorzugt Chlor, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, bevorzugt lineare Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methyl- oder Ethylgruppen, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl oder die Gruppierung -OR<sup>7</sup>, wobei R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet.

25

Die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> stehen unabhängig voneinander für vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, bevorzugt C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl als Substituent tragen kann, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder Arylalkyl. Es können auch zwei benachbarte Reste, also R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> sowie R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> oder R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, die auch aromatischen Charakter aufweisen können; bevorzugt ist hierbei, daß zwei benachbarte Reste einen Sechsring bilden, insbesondere so, daß ein Indenyl- oder Tetrahydroindenylrest entsteht. Weiterhin können die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> noch Si(R<sup>8</sup>); bedeuten, wobei R<sup>8</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Cycloalkyl steht. Besonders geeignete Verbindungen der allgemeinen Formel I sind solche, bei denen die Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> so gewählt sind, daß symmetrische Verbindungen entstehen.

40

d.h. beispielsweise, daß die Reste  $R^1$  und  $R^4$  gleich sind, ebenso wie  $R^2$  und  $R^5$  sowie  $R^3$  und  $R^6$ .

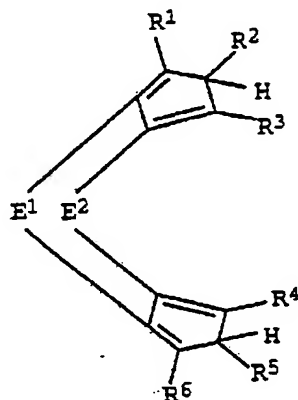
Die Substituenten  $E^1$  und  $E^2$  können gleich oder verschieden  
5 sein und stehen für die Gruppierungen  $Si(R^9)_2$ ,  $Ge(R^9)_2$ ,  
 $Sn(R^9)_2$  oder  $C(R^9)_2-C(R^9)_2$ , wobei  $Si(R^9)_2$ , bevorzugt ist. Die  
Reste  $R^9$  bedeuten  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1$ - bis  
 $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl, vor-  
zugsweise  $C_5$ - bis  $C_6$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl, vor-  
zugsweise Phenyl.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Metallocen-  
komplexen der allgemeinen Formel I besteht darin, daß man  
Verbindungen der allgemeinen Formel IV

15

20

25



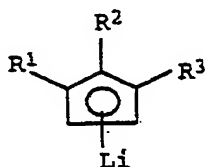
IV

mit einem Metallisierungsmittel wie Alkylolithium, vorzugs-  
weise Butyllithium, oder Kaliumhydrid, bevorzugt in einem  
30 aliphatischen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, insbeson-  
dere in Pentan oder Hexan umgesetzt zu einer Verbindung mit  
bismetallierten Liganden. Anschließend gibt man hierzu bei  
Temperaturen von  $-50^\circ\text{C}$  bis  $100^\circ\text{C}$   $MX_{n+2}$ . Dieser Reaktions-  
schritt kann sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel durchge-  
35 führt werden. Bevorzugt ist die Reaktion in einem aromati-  
schen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, insbesondere in  
Toluol.

40 Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel IV  
ist dem Fachmann an sich bekannt und beispielsweise in Or-  
ganometallics 1991, 10, 1787 bis 1793 beschrieben. Vorzugs-

weise wählt man als Ausgangsverbindung eine Lithium-Cyclopentadienyl-Verbindung

5



10

setzt diese mit dihalogeniertem E<sup>1</sup> bzw. E<sup>2</sup> um, gibt anschließend bevorzugt Butyllithium hinzu, um durch Dimerisierung Verbindungen der allgemeinen Formel IV zu erhalten. Ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel IV, bei der die Substituenten E<sup>1</sup> und E<sup>2</sup> verschieden sind, ist beispielsweise in Metallorg. Khim. 4 (1991) 2, 292 bis 298 beschrieben.

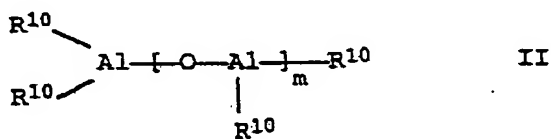
Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vorliegen, wie in der EP-A 277 003 und der EP-A 277 004 beschrieben wird.

Neben den Metallocenkomplexen enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme noch oligomere Aluminiumoxidverbindungen.

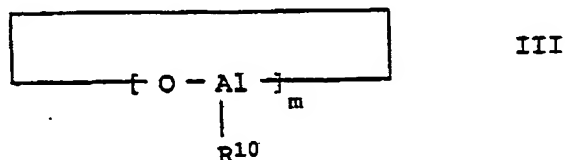
25

Geeignet sind beispielsweise offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III

30



35



40



wobei  $R^{10}$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

- 5 Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4,794,096 beschrieben.
- 10 In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt
- 15 mit Aluminiumalkylen vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Aluminiumoxidverbindung und dem Metall M aus dem Metallocenkomplex im Bereich von 10:1 bis  $10^6$ :1, bevorzugt im Bereich von 10:1 bis  $10^4$ :1 liegt.

20

Die Bestandteile der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch in

25 den Polymerisationsreaktor eingebracht werden.

Mit Hilfe dieser Katalysatorsysteme lassen sich Polymerisate von Alk-1-enen herstellen. Darunter werden Homo- und Copolymerisate von  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alk-1-enen verstanden, wobei als

30 Monomere vorzugsweise Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en und Hex-1-en verwendet werden.

Die Herstellung dieser Polymerisate kann in den üblichen, für die Polymerisation von Alkenen verwendeten Reaktoren

35 entweder diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwenden kann.

40

Die Polymerisationsbedingungen sind an sich unkritisch, Drücke von 0,5 bis 3000 bar, bevorzugt 1 bis 80 bar und Temperaturen von -50 bis +300°C, bevorzugt -20 bis 100°C haben sich als geeignet erwiesen.

5

Polymerisationsreaktionen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme lassen sich in der Gasphase, in einer Suspension, in flüssigen Monomeren und in inerten Lösungsmitteln durchführen. Bei der Polymerisation in Lösungsmitteln werden insbesondere flüssige Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol verwendet. Polymerisate mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften sind auch bei der Polymerisation in der Gasphase, in einer Suspension und in flüssigen Monomeren erhältlich.

15

Die mittlere Molmasse der gebildeten Polymerisate kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Methoden gesteuert werden, beispielsweise durch Zufuhr von Reglern wie Wasserstoff, oder durch Veränderung der Reaktionstemperaturen. Es können sowohl Polymerisate mit niedrigen mittleren Molmassen hergestellt werden als auch durch Senkung der Reaktionstemperatur Polymerisate mit erhöhten mittleren Molmassen.

25 Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme weisen eine hohe Produktivität auf, die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme hergestellten Polymerisate zeichnen sich durch ein ausgewogenes Eigenschaftsspektrum aus.

30

35

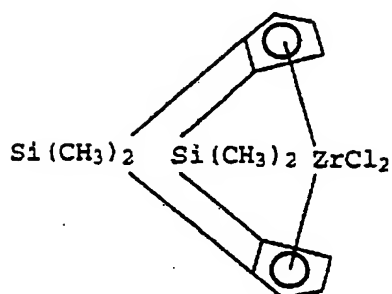
40

## Beispiele

## Beispiel 1

## 5 Herstellung eines Zirkoniumkomplexes der Formel Ia

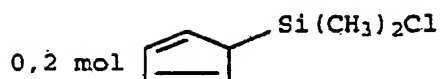
10



Ia

15

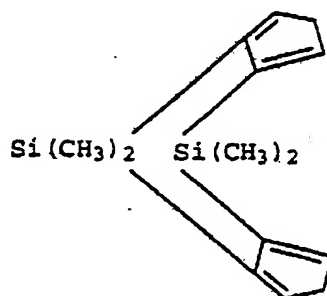
20

wurden bei  $-100^\circ\text{C}$  in 1000 ml Pentan mit

0,2 mol n-Butyllithium zu einer Verbindung der Formel IVa

25

30



IVa

35

umgesetzt. 780 mg ( $\approx 3,20$  mmol) der Verbindung IVa wurden  
40 in 40 ml Toluol gelöst und mit 4 ml einer 1,6 molaren Lösung  
von n-Butyllithium in Hexan ( $\approx 6,40$  mmol) versetzt.  
3,20 mmol der entstandenen Verbindung mit bismetallierten  
Liganden wurden bei Raumtemperatur zu einer Suspension aus

1,82 g ( $\approx 7,81$  mmol)  $\text{ZrCl}_4$  in 100 ml Toluol getropft, wobei eine Gelbfärbung zu beobachten war.

- 5 Anschließend wurde 1 Stunde auf  $80^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei ein Farbumschlag nach hellbraun eintrat. Nach 6 Stunden ließ man auf Raumtemperatur abkühlen, filtrierte vom Ungelösten, wusch den festen Rückstand mit Toluol (2 x 20 ml) und entfernte das Solvens vollständig im Hochvakuum. Der Rückstand wurde mit 200 ml Hexan extrahiert, die entstandene gelbe
- 10 Suspension zur Hälfte eingeeengt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Man isolierte ein farbloses Pulver.

Ausbeute: 544 mg (42 %)

Schmelzpunkt:  $159^\circ\text{C}$  (Zersetzung)

- 15 An der Luft fand langsame Zersetzung statt.

Analysendaten zur Verbindung Ia:

- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,54, 0,92$  (2s,  $2 \times 12\text{H}$ ,  $2 \times \text{CH}_3$ ),  $6,45$  (t,  $^3\text{J} = 2,35$  Hz, 4H, H-5, H-11, H-5', H-11'),  $6,94$  (d,  $^3\text{J} = 2,35$  Hz, 8H, H-4, H-6, H-10, H-12, H-4', H-6', H-10', H-12').
- 20

- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -4,46, 2,27$  ( $2 \times \text{CH}_3$ ),  $114,88$  (C-5, C-11, C-5', C-11'),  $116,01$  (C-4, C-6, C-10, C-12, C-4', C-6', C-10', C-12'),  $139,80$  (C-1, C-3, C-7, C-9, C-1', C-3', C-7', C-9').
- 25

$^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -17,10$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Zr}_1$  (404,3) Ber. C 41,55 H 4,45

- 30 Gef. C 40,74 H 4,59

Beispiele 2 bis 8

Herstellung von Polyethylen (PE) mit Ia

- 35 In einem 1 l Glasautoklav wurden 450 ml Toluol vorgelegt, auf verschiedene Temperaturen erwärmt und mit 8,6 ml ( $\approx 13,8$  mmol) Methylalumoxanlösung (MAO) (1,6 molar in Toluol) versetzt. Anschließend wurden verschiedene Mengen einer toluolischen Lösung von Ia (0,0013 molar) zugegeben.
- 40 Dann wurde Ethylen mit verschiedenen Drücken aufgepreßt. Nach verschiedenen Polymerisationszeiten wurde entspannt,

das gebildete PE durch Austragen des Toluols mit Wasserdampf vom anhaftenden Lösungsmittel befreit und getrocknet.

5 In den Beispielen 2 bis 5 blieb die Rührerdrehzahl im Autoklav bei 250 U/min, in den Beispielen 6 bis 8 wurde sie von 250 U/min auf 350 U/min erhöht.

Die Versuchsbedingungen sowie die Eigenschaften der entstandenen Polymerisate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

10

Die Bestimmung des Gewichtsmittelwertes  $\bar{M}_w$  und des Zahlenmittelwertes  $\bar{M}_n$  erfolgten durch Gelpermeationschromatographie.

15

20

25

30

35

40

Tabelle 1

Beispiel	MAO		Ia		atomares Verhältnis zwischen Al aus MAO und Zr aus Ia	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Polymerisations- zeit [Minuten]
	[ml]	[mmol]	[mg]	[mmol]				
2	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	110	6	60
3	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	80	6	30
4	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	50	6	60
5	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	110	10	60
6	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	80	6	30
7	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	80	6	60
8	8,6	13,8	1,12	$1,38 \cdot 10^{-3}$	10 000:1	80	10	60

Tabelle 1 (Fortsetzung)

[g PE]	Ausbeute		$\bar{M}_w$ [g/mol]	$\bar{M}_n$ [g/mol]	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
	[g PE/h·g Ia]	[g PE/h·g Zr]			
27,9	24,9·10 <sup>3</sup>	0,11·10 <sup>6</sup>	31 800	13 000	2,45
11,8	21,1·10 <sup>3</sup>	0,09·10 <sup>6</sup>	83 500	29 500	2,83
6,4	5,7·10 <sup>3</sup>	0,025·10 <sup>6</sup>	—	—	—
50,4	45,0·10 <sup>3</sup>	0,20·10 <sup>6</sup>	43 000	15 000	2,86
23,1	41,3·10 <sup>3</sup>	0,18·10 <sup>6</sup>	103 400	29 500	3,51
21,6	38,6·10 <sup>3</sup>	0,17·10 <sup>6</sup>	113 200	48 300	2,34
20,8	74,3·10 <sup>3</sup>	0,33·10 <sup>6</sup>	131 900	51 000	2,59

## Beispiel 9

## Herstellung von Polypropylen (PP) mit Ia

5 In einem 10 l Autoklaven wurden bei Raumtemperatur im Stickstoff-Gegenstrom 20 g PP-Grieß gegeben. Hierzu wurden unter Rühren (500 U/min) 9,4 ml ( $\approx$  14 mmol) Methylalumoxanlösung (MAO) (1,53 molar in Toluol) im Stickstoff-Gegenstrom zuge-

10 geben. Anschließend wurde eine Lösung aus 7,1 mg ( $\approx$  0,017 mmol) Ia, die mit 400 Moläquivalenten (bezogen auf Zr) Methylalumoxanlösung (1,5 molar in Toluol) unter Rühren 15 Minuten bei Raumtemperatur voraktiviert wurde, ebenfalls im Stickstoff-Gegenstrom zugegeben. Nach der Einkondensation

15 von 7 l flüssigem Propylen wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann die Temperatur auf 50°C erhöht, was einen Druckanstieg auf ca. 20 bar zur Folge hatte und diese Polymerisationsbedingungen über 90 Minuten konstant gehalten. Man erhielt klebriges Polypropylen.

20

25

30

35

40



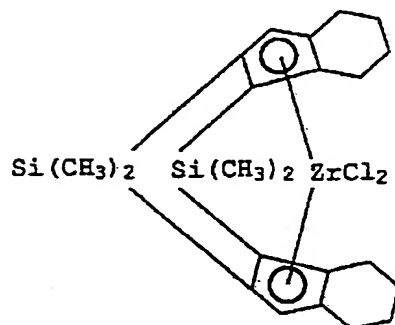
MAO		Ia		atomares Verhältnis zwischen Al aus MAO und Zr aus Ia	Ausbeute	Produktivität	
[ml]	[mmol]	[mg]	[mmol]		[g]	[g PP/g Zr]	[g PP/g Ia]
9,4	14,04	7,1	0,017	1200:1	110	68 968	15 493

## Beispiel 10

Herstellung eines Zirkoniumkomplexes der Formel Ib

5

10

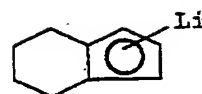


Ib

15

20

Tetrahydroinden wurde mit n-Butyllithium zu



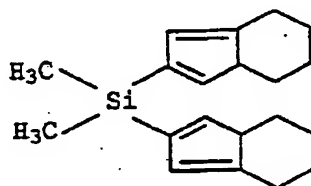
umgesetzt.

25 7,24 g ( $\approx 57,4$  mmol) dieser Verbindung wurden mit 100 ml Tetrahydrofuran (THF) versetzt und dann wurden unter Eiskühlung 3,5 g ( $\approx 28$  mmol)  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  zugegeben. Die rotbraune, klare Lösung wurde 4 Stunden gerührt. Anschließend wurde mit 100 ml Diethylether versetzt und zweimal mit je 50 ml gesättigter wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde mit 50 ml Wasser gewaschen, mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und anschließend im Vakuum vollständig vom Lösungsmittel befreit.

30

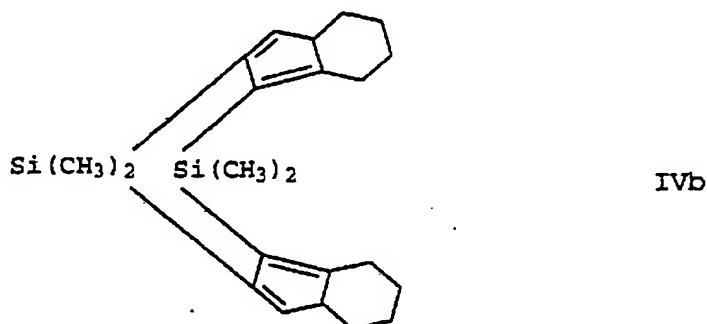
35 Man erhielt so 8 g der Verbindung

40



als zähes Öl (Molekularionenpeak bei m/e 296). Dieses wurde in 100 ml Pentan gelöst, auf 0°C abgekühlt und durch Zugabe von 34,2 ml ( $\approx$  55 mmol) 1,6 molarer Butyllithium-Lösung in Hexan in das Dilithiumsalz übergeführt. Dieses wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Das so erhaltene Dilithiumsalz (8,0 g, 26 mmol) wurde in 50 ml THF suspendiert und unter Eiskühlung mit 3,3 g ( $\approx$  26 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$  versetzt. Es wurde 4 Stunden gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wurde fünfmal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Durch Eindampfen des Extrakts erhielt man 8,4 g einer Verbindung der Formel IVb



als weiße, gummiartige Masse (Molekularionenpeak bei m/e 352).

Diese wurde in 50 ml Pentan suspendiert und unter Eiskühlung mit 30 ml ( $\approx$  48 mmol) 1,6 molarer n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Dilithiumsalz wurde abfiltriert, zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. 6,9 g ( $\approx$  18,9 mmol) dieses Dilithiumsalzes wurden mit 4,8 g ( $\approx$  20,8 mmol) festem  $\text{ZrCl}_4$  vermischt; bei Raumtemperatur wurden 75 ml Toluol zugegeben. Die entstandene braune Suspension wurde 20 Stunden gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum vollständig entfernt und der feste Rückstand mit ca. 200 ml Pentan in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert. Der erhaltene Extrakt wurde

auf ca. 40 ml eingeeengt. Der hierbei anfallende, leicht grünliche Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt so 2,6 g (27 % der Theorie) eines Gemisches von Ib mit anderen

5 Komplex-Isomeren.

Der racemische Komplex Ib wurde aus diesem Isomerengemisch durch diffusionsinduzierte Kristallisation aus Toluol/Diethylether isoliert. Durch dreimalige Wiederholung dieses  
10 Reinigungsvorgangs erhielt man 0,6 g reines rac-Ib.

Analysendaten zu Ib

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0,32$  (s, 6H),  $0,60$  (s, 6H)  $1,29-2,96$  (m, 16H),  $6,52$  (s, 2H)

15

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{Si}_2\text{Zr}$  (512,8) ber. C 51,50 H 5,90  
gef. C 51,04 H 5,56

Beispiel 11

20

Herstellung von Polypropylen (PP) mit rac-Ib

In einem 1 l Autoklaven wurden bei  $50^\circ\text{C}$  350 ml Toluol vorgelegt und mit 5 ml einer 10 gew.-%igen Lösung von Methylalumoxan in Toluol ( $\approx 7,7$  mmol) und 3,2 mg ( $\approx 6,25 \cdot 10^{-6}$  mol) Ib, gelöst in 20 ml Toluol, versetzt. Man rührte 30 Minuten und preßte dann Propylen mit einem Druck von 2 bar auf. Nach 9 Stunden wurde das Reaktionsprodukt in ein Gemisch aus 1 l Methanol und 10 ml konz. HCl gegeben, der Niederschlag ab-  
30 filtriert, mit Methanol gewaschen und 2 Stunden bei  $50^\circ\text{C}$  getrocknet. Man erhielt 56 g kristallines PP.

Der Gewichtsmittelwert  $\bar{M}_w$  betrug 14 935, der Zahlenmittelwert  $\bar{M}_n$  9371, das Verhältnis  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  1,6 ( $\bar{M}_w$  und  $\bar{M}_n$  wurden  
35 durch Gelpermeationschromatographie bestimmt).

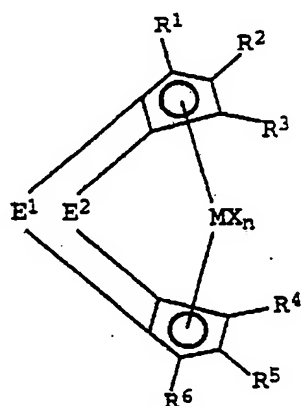
Der Schmelzpunkt betrug  $116,5^\circ\text{C}$ , ermittelt durch DSC-Messungen (Differential-Scanning-Calorimetry).

40 Isotaktizität: 75,2 % mmmm-Pentaden, gemessen mittels  $^{13}\text{C-NMR}$ .

## Patentansprüche

1. Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, enthaltend als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten und Indices folgende Bedeutung haben:

M ein Metall der III., IV. oder V. Nebengruppe des Periodensystems oder ein Metall aus der Gruppe der Lanthaniden

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>7</sup>,

wobei R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

n die Wertigkeit von M abzüglich der Zahl zwei

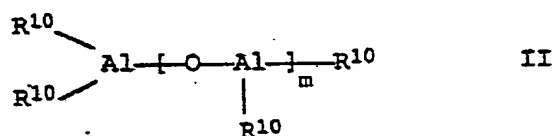
- 5  $R^1$  bis  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^8)_3$  mit
- 10  $R^8$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,
- $E^1, E^2$  unabhängig voneinander  $Si(R^9)_2$ ,  $Ge(R^9)_2$ ,  $Sn(R^9)_2$  oder  $C(R^9)_2-C(R^9)_2$ , mit
- 15  $R^9$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl

sowie

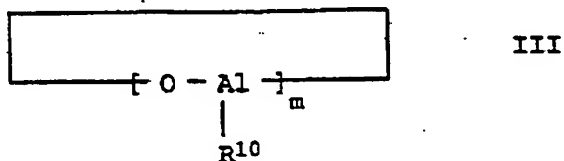
20

- b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III

25



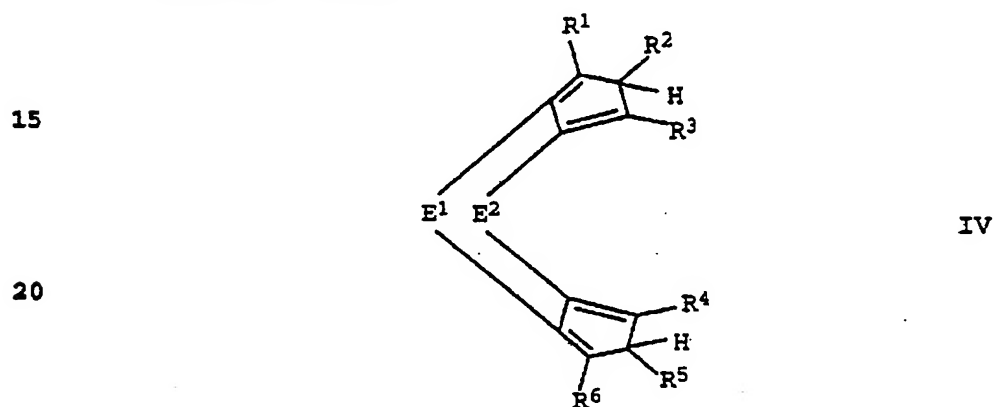
30



35

- wobei  $R^{10}$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und  $m$  für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.
- 40

2. Katalysatorsysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß M für Metalle der IV. Nebengruppe des Periodensystems steht.
- 5 3. Katalysatorsysteme nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $E^1$  und  $E^2$  für  $Si(R^9)_2$  stehen.
4. Verfahren zur Herstellung von Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel IV
- 10



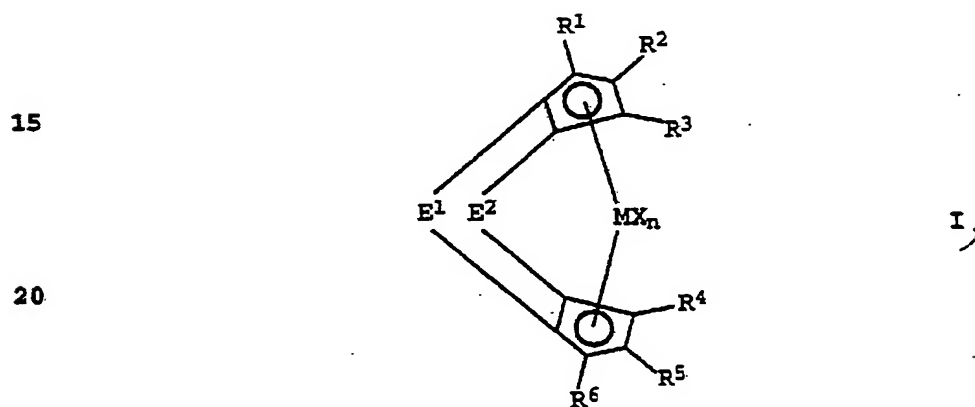
- 25 mit einem Metallierungsmittel umgesetzt zu einer Verbindung mit bismetallierten Liganden und anschließend hierzu bei Temperaturen von  $-50^{\circ}C$  bis  $100^{\circ}C$   $MX_{n+2}$  gibt.
5. Verfahren zur Herstellung von Metallocenkomplexen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Metallierungsmittel Alkylolithium oder Kaliumhydrid verwendet.
- 30
6. Verwendung der Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 zur Herstellung von Polyalk-1-enen.
- 35
7. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alk-1-enen bei Drücken von 0,5 bis 3000 bar und Temperaturen von  $-50$  bis  $300^{\circ}C$  mit Hilfe eines Katalysatorsystems, dadurch gekennzeichnet, daß man Katalysatorsysteme gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 verwendet.
- 40
8. Polymerisate von  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Alk-1-enen, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.

Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen

## 5 Zusammenfassung

Katalysatorsysteme zur Polymerisation von C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen, enthaltend als aktive Bestandteile

10 a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



25 in der die Substituenten und Indices folgende Bedeutung haben:

30 M ein Metall der III., IV. oder V. Nebengruppe des Periodensystems oder ein Metall aus der Gruppe der Lanthaniden,

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl oder -OR<sup>7</sup>,

35 wobei R<sup>7</sup> C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>15</sub>-Aryl, Alkyl-aryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

40 n die Wertigkeit von M abzüglich der Zahl zwei

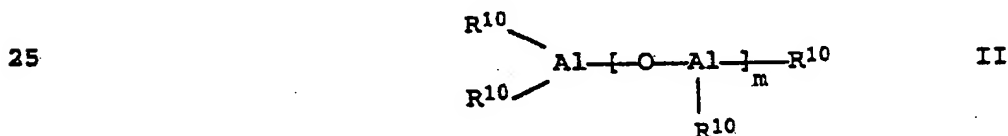


- 5  $R^1$  bis  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl als Substituent tragen kann,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder  $Si(R^8)_3$  mit
- 10  $R^8$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl oder  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl,
- 15  $E^1, E^2$  unabhängig voneinander  $Si(R^9)_2$ ,  $Ge(R^9)_2$ ,  $Sn(R^9)_2$  oder  $C(R^9)_2-C(R^9)_2$ , mit
- $R^9$   $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - bis  $C_{10}$ -Cycloalkyl oder  $C_6$ - bis  $C_{15}$ -Aryl

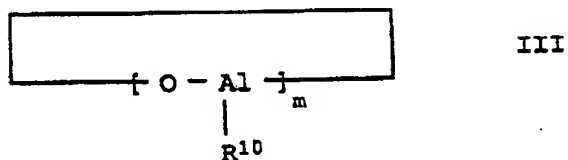
sowie

20

- b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III,



30



wobei  $R^{10}$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

40

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/00694

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 5 C 08 F 4/602 C 08 F 10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 C 08 F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Chemische Berichte, Vol. 125, No. 1, January 1992, U. SIEMELING et al.: "Trinuclear homo- and heterometallic complexes of a doubly bridged cyclopentadienyl ligand", pages 31-35, see the whole document -- --.-.-.-.-	4,5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 June 1993 (08.06.93)

Date of mailing of the international search report

28 June 1993 (28.6.93)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00694

<b>I. KLASSEFIZKATION DES ANMELDUNGS-GE-GENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5                      C 08 F    4/602                      C 08 F    10/00		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 08 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN</b> <sup>9</sup>		
Art. <sup>9</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X	Chemische Berichte, Band 125, Nr. 1, January 1992, U. SIEMELING et al.: "Trinuclear homo- and heterometallic complexes of a doubly bridged cyclopentadienyl ligand", Seiten 31-35, siehe das ganze Dokument <div style="text-align: center;">-----</div>	4,5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
08-06-1993		28.06.93
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPÄISCHES PATENTAMT		R. DE ROECK

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

BEST AVAILABLE COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**